

УДК 535.376

СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬДЕФИЦИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ ($0 < x \leq 0.10$) НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

© 2021 г. М. В. Гапанович¹, И. Н. Один^{2, *}, М. В. Чукичев², Г. В. Шилов¹, Д. В. Корчагин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1,
Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 26.05.2021 г.

Впервые определены структурные данные для медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ ($0 < x \leq 0.10$) на основе четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$. Впервые установлено, что в спектрах катодолуминесценции при 78 К $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ полоса с максимумом 1.26 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами Cu_{Mn} и Mn_{Cu} , образующимися при замещении атомов между медной и марганцевой подрешетками в станнитной структуре, а в спектре $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ имеется полоса с максимумом 1.21 эВ, обусловленная ассоциатами дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$.

Ключевые слова: структурные данные, станнит, медьдефицитные твердые растворы, антиструктурные дефекты, катодолуминесценция, ассоциаты дефектов

DOI: 10.31857/S0002337X21100031

ВВЕДЕНИЕ

Одним из многообещающих неорганических материалов для солнечных батарей являются твердые растворы на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ со структурой кестерита (CZTS) [1]. Однако эффективность солнечных батарей на их основе составляет всего 12% при теоретически возможном значении 30% [2]. Низкий КПД этих батарей обусловлен фундаментальными особенностями кристаллической структуры CZTS: из-за одинакового электронного строения ионов Zn^{2+} и Cu^+ и равенства радиусов ионов Zn^{2+} и Cu^+ [3] в кестеритной решетке $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ образуется большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu} [1, 4], являющихся ловушками для фотогенерированных носителей тока [5]. Поэтому существенный научный и практический интерес представляет замена цинка на марганец в структуре $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: электронное строение ионов Cu^+ и Mn^{2+} различно и радиусы Cu^+ и Mn^{2+} существенно различаются. Безусловно, соединение $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) перспективно в качестве поглощающего слоя для солнечных элементов. Отметим, что марганец, как и цинк, является широко распространенным элементом.

Кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ соответствует структурному типу $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (станнит), определены параметры тетрагональной решетки $a = 5.5292 \text{ \AA}$, $c = 10.8124 \text{ \AA}$, число формульных единиц в элементарной ячейке равно 2, пр. гр. $I\bar{4}2m$ [6].

Медьдефицитные твердые растворы $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ могут также представить интерес для получения поглощающего слоя тонкопленочных солнечных батарей, поскольку по аналогии с материалами CIGS недостаток меди может обеспечить необходимый p -тип проводимости и повышение электропроводности материала [7, 8]. Как известно, наилучшие характеристики наблюдались для медьдефицитных материалов CIGS [8]. Твердые растворы $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ ранее не исследовались.

Целью настоящей работы являются синтез, установление фазового состава, определение структурных и люминесцентных характеристик четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и медьдефицитных твердых растворов на его основе $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ использовали Cu, Sn, S марки 4N и марганец 3N. Синтез проводили в три этапа. Для предотвращения

Таблица 1. Относительные интенсивности слабых линий на рентгенограммах $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (станнит) [6] и $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (кестерит) [10]

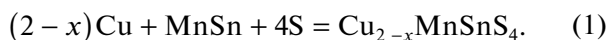
hkl	Относительные интенсивности линий	
	$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
002*	0.5	1.9
110	1	2.1
103	3.3	2.9
202	2.5	1.4
211	3.5	2.9
114*	1.6	0.9
213	2.1	1.8**
105	1	
222*	0.2	0.4***
301	0.7	0.7
006*	0.2	***
310	0.4	0.4
215	1.1	0.9
321	0.8	0.4
206	0.1	0.1
107	0.3	0.3
314	0.8	0.4

* Линии, определяющие пространственную группу станнита или кестерита.

** Для кестерита линии 213 и 105 сливаются в одну.

*** Для кестерита линии 222 и 006 сливаются в одну.

ния взрыва из-за высокой активности марганца на первом этапе получали сплав MnSn путем нагревания смеси $\text{Sn} + \text{Mn}$, находящейся в вакуумированных ($p_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.) графитизированных кварцевых ампулах, в течение 48 ч при 1000°C . Далее синтез осуществляли по схеме



На втором этапе требуемые количества меди, MnSn и серы сплавляли при температуре 1100°C в течение 48 ч. После вскрытия ампулы ее содержимое растирали в агатовой ступке и проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 600°C в течение 1000 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре PANalytical Aeris diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinX^{POW} . Фазовый состав определяли с использованием базы данных ICDD PDF-4+2020.

Спектры катодолуминесценции (КЛ) записывали при 78 К. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энер-

гией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ – кристаллические вещества черного цвета, устойчивые по отношению к воде и воздуху при комнатной температуре.

Структурные данные соединения $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$. На рентгенограмме четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ все линии были проиндексированы в тетрагональной сингонии (структура станнита), линии примесных фаз не обнаружены. Определены параметры элементарной ячейки соединения $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$: $a = 5.528(3) \text{ \AA}$, $c = 10.816(7) \text{ \AA}$, $V = 330.50(4) \text{ \AA}^3$, хорошо соответствующие данным [6]; пр. гр. $I\bar{4}2m$. Сверхструктурные линии на рентгенограмме $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ не обнаружены.

Разупорядочение в кристаллической решетке станнита. Мы сравнили относительные интенсивности слабых линий на рентгенограммах соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (табл. 1). Обнаружено, что интенсивности слабых линий, которые и характеризуют структуру станнита или кестерита, практически равны для этих двух соединений. Как известно, в кристаллической решетке соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ наблюдается разупорядочение в слое Cu-Zn , часть атомов меди входит в подрешетку цинка, а часть атомов цинка – в подрешетку меди [1]. Хотя в структуре станнита нет слоев медь–марганец, в ней также происходит разупорядочение; антиструктурные дефекты в медной и марганцевой подрешетках образуются, если атомы меди и марганца находятся на кратчайшем расстоянии. Антиструктурные дефекты Cu_{Mn} , Mn_{Cu} возникают потому, что заряды ионов Cu^+ и Mn^{2+} различаются всего на единицу, а различие в радиусах невелико (табл. 2). На рис. 1а представлена кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (станнит) в случае полного упорядочения [9], а на рис. 1б – структура станнита на примере $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ с антиструктурными дефектами Cu_{Mn} , Mn_{Cu} .

Взаимозамещение с образованием антиструктурных дефектов в подрешетках олова и меди в станните маловероятно из-за большой разности в зарядах ионов Cu^+ и Sn^{4+} . Взаимозамещение с образованием антиструктурных дефектов в подрешетках олова и марганца также маловероятно, поскольку заряды ионов Sn^{4+} и Mn^{2+} сильно различаются, эти ионы имеют разное электронное строение и существенно различаются по размерному фактору (табл. 2).

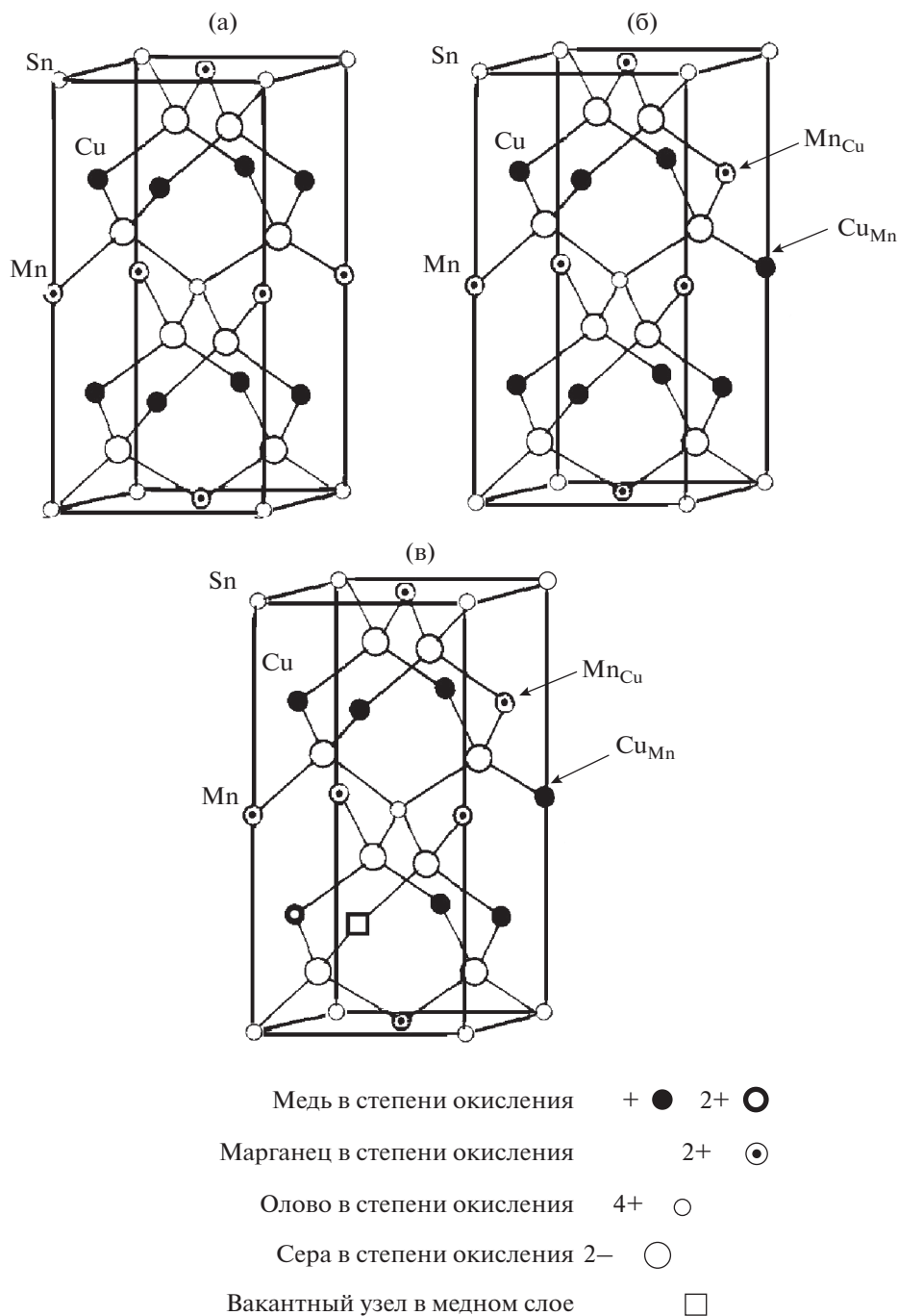


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (станнит) в случае полного упорядочения [9] (а), структура $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ с антиструктурными дефектами Cu_{Mn} , Mn_{Cu} (б) и схема расположения вакансии \square (V_{Cu}) и Cu^{2+} в вероятной стannитной структуре твердого раствора $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ с $x = 0.10$ (в).

Твердые растворы $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$. Параметры тетрагональной элементарной ячейки (структура станнита) $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ с $x = 0.10$ составляют $a = 5.522(5) \text{ \AA}$, $c = 10.799(9) \text{ \AA}$, $V = 329.27(8) \text{ \AA}^3$; параметры $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ уменьшаются при увеличении x . Рентгенограммы $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и

$\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ близки по значениям относительных интенсивностей линий с одним и тем же набором индексов h, k, l . Все вышесказанное по разупорядочению $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ относится и к разупорядочению твердого раствора $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$. В кристаллической решетке $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ образу-

Таблица 2. Радиусы и электронное строение ионов

Ион	Радиус иона [3]*	Электронное строение внешней оболочки
Cu ⁺	0.60	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
Mn ²⁺	0.66	3s ² 3p ⁶ 3d ⁵
Sn ⁴⁺	0.55	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰

* Для координационного числа 4.

ются новые дефекты – вакансии V_{Cu} (\square). Для сохранения электронейтральности кристалла на 1 вакансию V_{Cu} 1 атом меди приобретает степень окисления 2+ (табл. 3), поэтому формулу твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$ необходимо представить в виде $Cu_{2-y}Cu_{y/2}\square_{y/2}MnSnS_4$ ($0 < y \leq 0.20$), $y = 2x$.

На рис. 1в приведено возможное расположение в структуре станнита Cu^{2+} и V_{Cu} (\square).

Отмеченное выше уменьшение параметров элементарной ячейки $Cu_{2-x}MnSnS_4$ обусловлено тем, что Cu^{2+} имеет меньший радиус по сравнению с Cu^+ .

Спектры КЛ Cu_2MnSnS_4 и $Cu_{2-x}MnSnS_4$. В спектрах КЛ при 78 К соединения Cu_2MnSnS_4 и твердых растворов $Cu_{2-x}MnSnS_4$ ($0 < x \leq 0.10$) не обнаружены экситонные линии, которые однозначно свидетельствовали бы о точном значении ширины запрещенной зоны E_g . В спектре КЛ (рис. 2) Cu_2MnSnS_4 имеется полоса 1.26 эВ, отвечающая энергетическим уровням внутри запрещенной зоны, т.е. $E_g \geq 1.26$ эВ. В кристаллической структуре соединения Cu_2MnSnS_4 происходит разупорядочение – часть атомов меди переходит из медной подрешетки в подрешетку марганца с образованием дефекта Cu_{Mn} (акцептор), а часть атомов марганца переходит в подрешетку меди, образуя дефект Mn_{Cu} (донор). Дефекты Cu_{Mn} и Mn_{Cu} создают близко расположенные энергетиче-

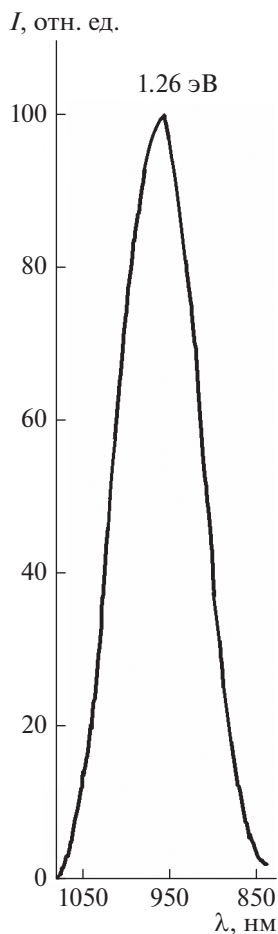
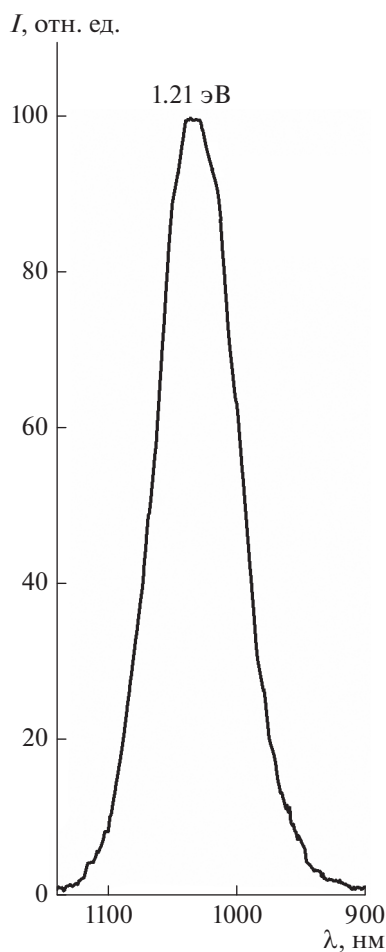
**Рис. 2.** Спектр КЛ при 78 К четвертого соединения Cu_2MnSnS_4 .**Рис. 3.** Спектр КЛ при 78 К твердого раствора $Cu_{2-x}MnSnS_4$ с $x = 0.10$.

Таблица 3. Содержание Cu^+ , Cu^{2+} и V_{Cu} в кристаллической решетке твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$

x	Количество на ф. ед.		
	Cu^+	Cu^{2+}	V_{Cu}
0	2	0	0
0.05	1.90	0.05	0.05
0.10	1.80	0.10	0.10

ческие уровни в запрещенной зоне, что приводит к образованию широкой полосы 1.26 эВ (рис. 2).

В спектре КЛ (78 К) твердого раствора $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ с $x = 0.10$ (рис. 3) наблюдается полоса с максимумом 1.21 эВ. Полоса 1.21 эВ обусловлена наличием меди в степени окисления $2+$: Cu^{2+} на месте Cu^+ создает положительно заряженный дефект, который связывается с отрицательно заряженной вакансией V_{Cu} в ассоциат дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Концентрация вакансий в подрешетке меди равна концентрации Cu^{2+} (табл. 3), эти концентрации велики, и, следовательно, преобладающими дефектами при 78 К в $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ являются ассоциаты $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определены кристаллографические характеристики твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ ($0 < x \leq 0.10$). В кристаллических решетках $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку марганца (дефект Cu_{Mn}), а часть атомов марганца – в подрешетку меди (дефект Mn_{Cu}).

Впервые установлено, что в спектрах КЛ при 78 К $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ полоса с максимумом 1.26 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами Cu_{Mn} и Mn_{Cu} , образующимися при замещениях атомов между медной и марганцевой подрешетками в станнитной структуре.

В станнитной структуре твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ находятся Cu^{2+} и вакансии V_{Cu} . В спектре твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ имеется

полоса с максимумом 1.21 эВ, обусловленная преобладающими дефектами – ассоциатами $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$.

Образование указанных дефектов необходимо учитывать при анализе электрофизических и оптических свойств образцов на основе $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзаданий № АААА-А19-119070790003-7 и № АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ракитин В.В., Новиков Г.Ф.* Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. С. 99–112.
2. *Ito K.* Copper Zinc Tin Sulfide Based Thin Film Solar Cells // West Sussex. N.Y.: Wiley, Ltd. 2014. 413 p.
3. Handbook of Chemistry and Physics / Ed Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2660 p.
4. *Schorr S.* The Crystal Structure of Kesterite Type Compounds: A Neutron and X-Ray Diffraction Study // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 1482–1488.
5. *Zhong B., Tse K., Zhang Y.Y. et al.* Induced Effects by the Substitution of Zn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X = S and Se) // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 224.
6. Электронная база рентгенографических данных ICDD PDF-4+2020. Card 01-083-6607.
7. *Гапанович М.В., Один И.Н., Рабенко Е.В. и др.* Особенности дефектной структуры и процессов гибели фотогенерированных носителей тока в халькопиритных твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 694–698. <https://doi.org/10.1134/S000237X19070051>
8. *Conibeer G., Willoughby A.* Solar Cell Materials: Developing Technologies. New Delhi: Wiley, 2014. 332 p.
9. *Guen L., Glaunsinger W.S.* Electrical, Magnetic, and EPR Studies of the Quaternary Chalcogenides $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_4$ Prepared by Iodine Transport // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. P. 10–21.
10. Электронная база рентгенографических данных ICDD PDF-4+2020. Card 01-080-8225.